

**SINTESIS SENYAWA C-4-HIDROKSIFENIL-
KALIKS[4]RESORSINARENA DENGAN METODE *GRINDING*
DAN APLIKASINYA SEBAGAI ADSORBEN ION LOGAM
Pb(II)**

Skripsi

Untuk memenuhi sebagian persyaratan
mencapai derajat Sarjana Kimia



Oleh:
Siti Nur Ngaeni
15630013

STATE ISLAMIC UNIVERSITY
SUNAN KALIJAGA
YOGYAKARTA

**PROGRAM STUDI KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI SUNAN KALIJAGA
YOGYAKARTA
2019**



KEMENTERIAN AGAMA
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI SUNAN KALIJAGA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
Jl. Marsda Adisucipto Telp. (0274) 540971 Fax. (0274) 519739 Yogyakarta 55281

PENGESAHAN TUGAS AKHIR

Nomor : B-4581/Un.02/DST/PP.00.9/10/2019

Tugas Akhir dengan judul : Sintesis Senyawa C-4-hidroksifenil-kaliks[4]resorsinarena dengan Metode Grinding dan Aplikasinya sebagai Adsorben Ion Logam Pb(II)

yang dipersiapkan dan disusun oleh:

Nama : SITI NUR NGAENI
Nomor Induk Mahasiswa : 15630013
Telah diujikan pada : Senin, 07 Oktober 2019
Nilai ujian Tugas Akhir : A-

dinyatakan telah diterima oleh Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta

TIM UJIAN TUGAS AKHIR

Ketua Sidang

Dr. Susy Yunita Prabawati, M.Si.
NIP. 19760621 199903 2 005

Penguji I

Penguji II

Dr. Esti Wahyu Widowati, M.Si.
NIP. 19760830 200312 2 001

Dr. Imelda Fajriati, M.Si.
NIP. 19750725 200003 2 001

Yogyakarta, 07 Oktober 2019

UIN Sunan Kalijaga
Fakultas Sains dan Teknologi
Dekan

STATE ISLAMIC UNIVERSITY
SUNAN KALIJAGA
YOGYAKARTA





SURAT PERSETUJUAN SKRIPSI/TUGAS AKHIR

Hal : Persetujuan Skripsi / Tugas Akhir
Lamp :

Kepada
Yth. Dekan Fakultas Sains dan Teknologi
UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta
di Yogyakarta

Assalamu 'alaikum wr. wb.

Setelah membaca, meneliti, memberikan petunjuk dan mengoreksi serta mengadakan perbaikan seperlunya, maka kami selaku pembimbing berpendapat bahwa skripsi Saudara:

Nama : Siti Nur Ngaeni
NIM : 15630013
Judul Skripsi : Sintesis Senyawa C-4-hidroksifenil-kaliks[4]resorsinarena dengan Metode *Grinding* dan Aplikasinya sebagai Adsorben Ion Logam Pb(II)

sudah dapat diajukan kembali kepada Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Strata Satu dalam Program Studi Kimia.

Dengan ini kami mengharap agar skripsi/tugas akhir Saudara tersebut di atas dapat segera dimunaqsyahkan. Atas perhatiannya kami ucapkan terima kasih.

Wassalamu 'alaikum wr. wb.

Yogyakarta, 24 September 2019

Pembimbing

Dr. Susy Yunita Prabawati, M.Si.
NIP. 1976062-199903 005

NOTA DINAS KONSULTASI

Hal : Persetujuan Skripsi / Tugas Akhir

Kepada

Yth. Dekan Fakultas Sains dan Teknologi
UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta
di Yogyakarta

Assalamu 'alaikum wr. wb.

Setelah membaca, meneliti, memberikan petunjuk dan mengoreksi serta mengadakan perbaikan seperlunya, maka kami berpendapat bahwa skripsi Saudara:

Nama : Siti Nur Ngaeni
NIM : 15630013
Judul Skripsi : Sintesis Senyawa C-4-hidroksifenil-kaliks[4]resorsinarena dengan Metode *Grinding* dan Aplikasinya sebagai Adsorben Ion Logam Pb(II)

sudah benar dan sesuai ketentuan sebagai salah satu syarat memperoleh gelar Sarjana Strata Satu dalam bidang Kimia.

Demikian kami sampaikan. Atas perhatiannya, kami ucapkan terimakasih

Wassalamu 'alaikum wr. wb.

Yogyakarta, 29 Oktober 2019
Konsultan


Dr. Esti Wahyu Widowati, M. Si
NIP: 19760830 200312 2 001

STATE ISLAMIC UNIVERSITY
SUNAN KALIJAGA
YOGYAKARTA

NOTA DINAS KONSULTASI

Hal : Persetujuan Skripsi / Tugas Akhir

Kepada
Yth. Dekan Fakultas Sains dan Teknologi
UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta
di Yogyakarta

Assalamu 'alaikum wr. wb.

Setelah membaca, meneliti, memberikan petunjuk dan mengoreksi serta mengadakan perbaikan seperlunya, maka kami berpendapat bahwa skripsi Saudara:

Nama : Siti Nur Ngaeni
NIM : 15630013
Judul Skripsi : Sintesis Senyawa C-4-hidroksifenil-kaliks[4]resorsinarena dengan Metode *Grinding* dan Aplikasinya sebagai Adsorben Ion Logam Pb(II)

sudah benar dan sesuai ketentuan sebagai salah satu syarat memperoleh gelar Sarjana Strata Satu dalam bidang Kimia.

Demikian kami sampaikan. Atas perhatiannya, kami ucapkan terimakasih

Wassalamu 'alaikum wr. wb.

Yogyakarta, 29 Oktober 2019
Konsultan



Dr. Imelda Fajriati, M. Si
NIP: 19750725 200003 2 001

STATE ISLAMIC UNIVERSITY
SUNAN KALIJAGA
YOGYAKARTA

SURAT PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Siti Nur Ngaeni
NIM : 15630013
Program Studi : Kimia
Fakultas : Sains dan Teknologi

Dengan ini menyatakan bahwa isi skripsi ini tidak terdapat karya yang pernah diajukan untuk memperoleh gelar sarjana di suatu Perguruan Tinggi dan sesungguhnya skripsi ini merupakan hasil pekerjaan penulis sendiri sepanjang pengetahuan penulis, bukan duplikasi atau saduran dari karya orang lain kecuali bagian tertentu yang penulis ambil sebagai bahan acuan. Apabila terbukti pernyataan ini tidak benar, sepenuhnya menjadi tanggung jawab penulis.

Yogyakarta, 25 September 2019

Yang Menyatakan



Siti Nur Ngaeni

STATE ISLAMIC UNIVERSITY
SUNAN KALIJAGA
YOGYAKARTA

MOTTO

ان مع العسر يسرا

‘Sesungguhnya bersama kesulitan ada kemudahan’

(QS. Al-insyirah: 6)



STATE ISLAMIC UNIVERSITY
SUNAN KALIJAGA
YOGYAKARTA

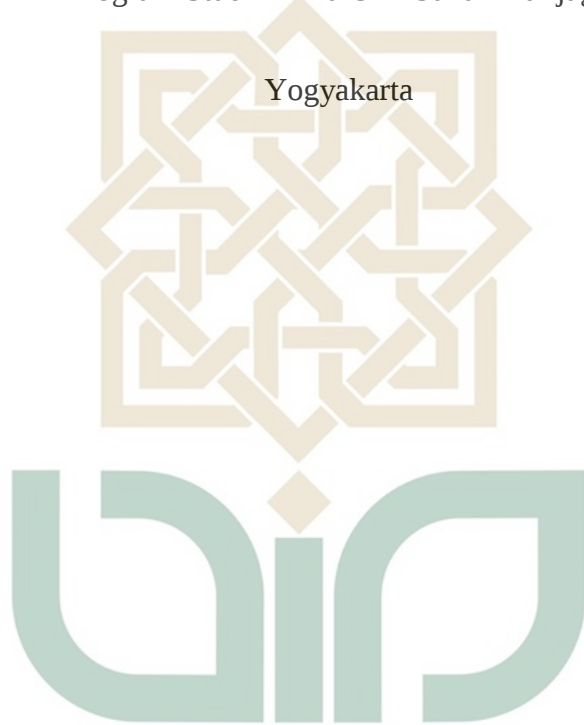
HALAMAN PERSEMBAHAN

Karya ini dipersembahkan

Untuk Almamater,

Program Studi Kimia UIN Sunan Kalijaga

Yogyakarta



STATE ISLAMIC UNIVERSITY
SUNAN KALIJAGA
YOGYAKARTA

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah robbil ‘alamin, segala puji kepada Alloh SWT. Yang telah memberikan kesempatan dan kelimpahan rahmat sehingga penulisan skripsi yang berjudul “Sintesis Senyawa C-4-Hidroksifenil-Kaliks[4]Resorsinarena dengan Metode Grinding dan Aplikasinya sebagai Adsorben Ion Logam Pb[II]” dapat terselesaikan sebagai salah satu persyaratan mencapai derajat Sarjana Kimia.

Penulis mengucapkan terimakasih kepada semua pihak yang telah memberikan semangat, dukungan, dan ide-ide kreatif sehingga penulisan skripsi tahap demi tahap dapat terselesaikan. Ucapan terimakasih secara khusus disampaikan kepada:

1. Dr. Murtono, M.Si. selaku Dekan Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Sunan Kalijaga Yogyakarta.
2. Dr. Susy Yunita Prabawati, M.Si. selaku Ketua Prodi Kimia sekaligus Dosen Pembimbing skripsi yang telah memberikan motivasi dan pengarahan, serta sabar dan ikhlas telah meluangkan waktunya untuk membimbing, mengarahkan, dan memotivasi penulis dalam menyelesaikan penulisan skripsi ini.
3. Dr. Imelda Fajriyati, M.Si. selaku Dosen Pembimbing Akademik kimia angkatan 2015 yang senantiasa memberikan arahan dan motivasi kepada kami.
4. Dosen-dosen Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta yang sudah memberikan ilmu yang bermanfaat.

5. Indra Nafiyanto, S.Si., Wijayanto, S.Si., dan Isni Gustanti, S.Si., selaku laboran Laboratorium UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta.
6. Seluruh staf karyawan fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Sunan Kalijaga Yogyakarta yang telah membantu proses selama penulisan skripsi ini sehingga dapat berjalan dengan lancar.
7. Bapak dan Ibu, yang tidak pernah lupa mendoakan yang terbaik. Serta Mamas, Mbak, dan Adek-adek yang telah memberi dukungan sekaligus doa sehingga telah memperkuat penulis dalam menyelesaikan skripsi.
8. Seluruh teman-teman Kalium yang senantiasa saling menghibur dan saling support serta saling bertukar ide gagasan dalam proses penulisan skripsi.
9. Sahabat-sahabati Oksigen yang selalu memberikan canda tawa dan mengajak piknik sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan meminimalisir kepenatan.
10. Semua pihak yang tidak bisa penulis sebutkan satu persatu atas segala bantuan dan doanya dalam penyelesaian skripsi ini.

Demi kesempurnaan skripsi ini, penulis sangat mengharapkan kritik dan saran. Semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi ilmu pengetahuan baik secara khusus maupun secara umum.

Yogyakarta, 20 September 2019

Siti Nur Ngaeni

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
PENGESAHAN SKRIPSI	ii
SURAT PERSETUJUAN SKRIPSI	iii
NOTA DINAS KONSULTASI	iv
SURAT PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI.....	vi
MOTTO	vii
HALAMAN PERSEMBAHAN	viii
KATA PENGANTAR	ix
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
ABSTRAK	xvi
BAB I PENDAHULUAN	1
A. Latar Belakang	1
B. Batasan Masalah.....	6
C. Rumusan Masalah	6
D. Tujuan Penelitian	7
E. Manfaat Penelitian	7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN LANDASAN TEORI	8
A. Tinjauan Pustaka	8
B. Landasan teori	12
1. Kaliksarena	12
2. Reaksi Substitusi Elektrofilik.....	14
3. Metode <i>Green Chemistry</i>	15
4. Adsorpsi	17
5. Timbal (Pb).....	20
C. Hipotesis Penelitian.....	22
BAB III METODE PENELITIAN.....	24
A. Waktu dan Tempat Penelitian	24

B. Alat-alat Penelitian.....	24
D. Cara Kerja Penelitian	24
1. Sintesis Senyawa C-4-hidroksi-fenilkaliks[4]resorsinarena (CHFK[4]R).....	24
2. Adsorpsi ion logam Pb(II) dengan variasi konsentrasi	25
BAB IV	26
PEMBAHASAN	26
1. Sintesis senyawa C-4-hidroksifenilkaliks[4]resorsinarena	26
2. Pengaruh variasi konsentrasi ion logam terhadap adsorpsi	33
BAB V.....	38
PENUTUP.....	38
A. Kesimpulan	38
B. Saran.....	38
DAFTAR PUSTAKA.....	39
LAMPIRAN.....	44



STATE ISLAMIC UNIVERSITY
SUNAN KALIJAGA
 YOGYAKARTA

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1 Struktur dasar kaliks[4]resorsinarena	4
Gambar 2.1 Reaksi umum pembentukan kaliks[4]resorsinarena.....	13
Gambar 2.2 Posisi terkuat ortho dan para pada resorsinol	14
Gambar 4.1 Struktur CHFK[4]R.....	26
Gambar 4.2 Mekanisme reaksi CHFK[4]R	28
Gambar 4.3 Spektrum FTIR CHFK[4]R dan resorsinol	29
Gambar 4.4 Spektrum ¹ H-NMR senyawa sitiesis CHFK[4]R	31
Gambar 4.5 Monomer senyawa CHFK[4]R	32
Gambar 4.7 Pengaruh konsentrasi ion logam Pb(II).....	34



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Klasifikasi asam basa berdasarkan HSAB.....	18
Tabel 4.1 Data hasil analisis $^1\text{H-NMR}$	32
Tabel 4.2 Model Isoterm Adsorpsi Hasil Adsorpsi.....	35



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Perhitungan rendemen	42
Lampiran 2. Hasil analisis FTIR	43
Lampiran 3. Hasil analisis H-NMR	44
Lampiran 4. Perhitungan hasil adsorpsi	45



ABSTRAK

SINTESIS SENYAWA C-4-HIDROKSI-FENILKALIKS[4]RESORSINARENA DENGAN METODE *GRINDING* DAN APLIKASINYA SEBAGAI ADSORBEN ION LOGAM Pb(II)

Oleh:

Siti Nur Ngaeni

15630013

Pembimbing

Dr. Susy Yunita Prabawati, M.Si.

Telah dilakukan penelitian tentang sintesis senyawa C-4-hidroksi-fenilkaliks[4]resorsinarena (CHFK[4]R) dan aplikasinya sebagai adsorben ion logam Pb(II). Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan bahan dasar 4-hidroksi benzaldehid dan resorsinol dengan perbandingan mol 1:1, menggunakan metode *grinding*.

Hasil akhir sintesis berupa padatan warna merah dengan rendemen sebesar 97,49 % dan titik leleh lebih dari 300 °C. Hasil karakterisasi menggunakan FTIR senyawa C-4-hidroksifenil-kaliks[4]resorsinarena menunjukkan adanya vibrasi jembatan CH pada bilangan gelombang 1427,32 cm^{-1} , vibrasi OH pada 3348,42 cm^{-1} , C=C aromatik pada 1604,77 dan 1512,19 cm^{-1} . Hasil $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan adanya jembatan methin (-CH-) pada pergeseran kimia 3.078 ppm, dan pada pergeseran kimia 3,019 – 2,348 ppm yang menunjukkan adanya proton-proton gugus hidroksi (OH) pada cincin aromatik. Hasil adsorpsi ion Pb (II) mengikuti isoterm Langmuir, dengan kapasitas adsorpsi sebesar $3,347 \times 10^{-5}$ mol/g, dan energi adsorpsi sebesar 37,906 KJ mol^{-1} .

Kata Kunci: C-4-hidroksifenil-kaliks[4]resorsinarena, adsorben, ion logam berat Pb(II).

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Berkembangnya kebutuhan hidup masyarakat menyebabkan berbagai dampak positif maupun negatif. Dampak tersebut diantaranya yaitu menyebabkan jumlah industri yang semakin meningkat sehingga terjadi peningkatan produksi limbah. Limbah yang dapat menyebabkan berbagai macam pencemaran salah satunya yaitu pencemaran air oleh logam-logam berat. Logam berat merupakan limbah yang berbahaya, khususnya bagi manusia. Logam berat dapat menghambat proses metabolisme dalam tubuh, menimbulkan efek racun, serta tidak dapat didegradasi oleh tubuh secara langsung, karena sifatnya toksisitas yang memiliki efek mutagenik dan karsinogenik pada makhluk hidup (Khairiyah, F. dkk., 2019). Oleh karena itu diupayakan untuk mengurangi jumlah logam berat di lingkungan.

Salah satu logam berat yang bersifat toksik adalah timbal. Keberadaan timbal dalam lingkungan berupa Pb^{2+} . Jumlah logam Pb banyak ditemukan pada industri pertambangan, penyepuhan logam, pembuatan baterai, pupuk, kimia, farmasi, elektronik, tekstil dimana limbah tersebut dapat merugikan lingkungan dan berbahaya bagi makhluk hidup, termasuk manusia. Ardillah (2016) melaporkan bahwa adanya logam Pb merusak organ tubuh manusia, terutama sistem saraf, sistem pembentukan darah, ginjal, sistem jantung, dan sistem reproduksi. Timbal juga dapat menyebabkan tekanan darah tinggi dan anemia.

Keberadaan logam berat di lingkungan dapat dilakukan penanganan salah satunya yaitu dilakukan menggunakan metode adsorpsi (Handayani dkk., 2012).

Metode adsorpsi umumnya dilakukan berdasarkan pada interaksi ion logam dengan gugus fungsional yang ada pada permukaan adsorben melalui interaksi pembentukan kompleks dan biasanya terjadi pada permukaan padatan yang kaya gugus fungsional seperti $-OH$, $-NH$, $-SH$, dan $-COOH$ (Stum dan Morgan, 1996). Metode adsorpsi merupakan metode yang banyak digunakan sebagai alternatif dalam mengurangi logam berat di lingkungan. Jumina dkk. (2011) berpendapat bahwa sulit untuk menentukan senyawa aktif maupun sisi aktif yang berfungsi sebagai adsorben alami karena kandungannya yang kompleks. Oleh karena itu, diperlukan adsorben alternatif terutama dari proses sintesis yang murah, dan strukturnya diketahui dengan pasti sehingga dapat dimodifikasi serta dapat diperoleh dari hasil sintesis.

Salah satu material organik yang telah banyak diteliti manfaatnya sebagai adsorben logam berat adalah kaliksarena. Kaliksarena termasuk dalam kelompok senyawa makromolekul siklik yang dapat dikembangkan secara luas. Kaliksarena terdiri dari senyawa aromatis yang dihubungkan oleh suatu jembatan (Gambar 1.1). Kaliksarena dan turunannya seperti kaliks[4]resoriarena mempunyai keunggulan bentuk geometri seperti keranjang dan berongga, memiliki sisi aktif yang berupa OH yang membentuk struktur melingkar sehingga dapat digunakan dalam sistem *guest-host* (inang tamu), kaliksarena berperan sebagai *host* untuk kation, anion, atau molekul netral lainnya (Sardjono dkk., 2012). Senyawa makrosiklik turunan kaliksarena juga memiliki potensi sebagai obat/antidondum keracunan logam berat karena adanya

pembentukan senyawa khelat antara gugus-gugus aktif seperti -OH , C=O , -SH , dan lainnya dengan ion logam (Prabawati, 2012).

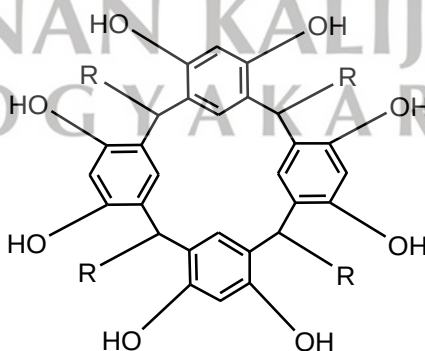
Selain strukturnya yang menyerupai pori, senyawa kaliksarena memiliki keunikan lain yaitu dapat dimodifikasi hampir tak terbatas. Modifikasi dapat dilakukan pada satuan aromatis, jenis jembatan, dan gugus fungsionalnya. Berdasarkan sifat kaliks yang dapat dimodifikasi tersebut, sehingga dapat digunakan untuk berbagai bidang. Contoh pemanfaatannya adalah sebagai inhibitor kerak material anorganik (Suharso, dkk., 2015), tabir surya (Setyawan, 2013), membran (Nadazdya dkk., 2012), dan katalis (Cacciapaglia dkk., 2013).

Penggunaan kaliksarena sebagai adsorben telah dilakukan terlebih dahulu dengan memodifikasi permukaan dalam suatu padatan pendukung seperti yang dilakukan Katz dkk. (2002) dan berhasil digunakan untuk menghilangkan senyawa organik kecil seperti toluena, fenol, benzena, dan nitrobenzena. Selain itu, C-metil kaliks[4]resorsinarena telah diaplikasikan sebagai adsorben Pb(II) dan Cr(III) (Jumina dkk., 2011), serta kaliks[4]resorsinarena dari bahan dasar anetol dan eugenol yang diaplikasikan sebagai adsorben dan antidotum logam berat (Utomo, 2012).

Modifikasi kaliksarena dengan kitosan juga pernah dilakukan oleh Tabacki dan Mustafa (2008). Kaliksarena yang digunakan berupa *p-t*-butilkalik[4]arena. Penggunaan kaliksarena dalam kitosan tersebut bertujuan untuk meningkatkan berat molekul dan menambahkan gugus fungsi yang lebih reaktif. Hasil modifikasi tersebut kaliksarena mampu mengurangi daya kelarutan kitosan, sehingga menjadi lebih efektif apabila digunakan sebagai adsorben. Senyawa

yang dapat digunakan sebagai adsorben tersebut merupakan senyawa yang memiliki sifat tidak larut dalam air, tetapi dapat terdistribusi dengan baik dalam air sehingga dapat membentuk kompleks dengan ion logam berat secara efektif (Sardjono, 2007).

Kaliks[4]resorsinarena merupakan kaliksarena turunan resorsinol yang dapat disintesis dari bahan dasar resorsinol dan senyawa turunan aldehyd. Aldehyda yang dapat digunakan dalam sintesis kaliks[4]resorsinarena antara lain dapat berupa alifatik maupun aromatis. Aldehyda alifatik diantaranya etanal, propanal, butanal, pentanal, 3-fenilpropanal, 5-hidroksipentanal, sedangkan aldehyda aromatis diantaranya benzaldehid, 4-metil benzaldehid, 4-metoksibenzaldehid. Aldehyda yang telah digunakan dalam sintesis kaliks[4]resorsinarena diantaranya adalah benzaldehid, asetaldehyd, 4-metoksibenzaldehid, 4-hidroksibenzaldehid, dan 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehid (Peterson dkk., 2003). Sintesis kaliks[4]resorsinarena menggunakan bahan dasar 4-hidroksi-3-metoksi benzaldehid dengan resorsinol telah dilakukan oleh Handayani, dkk. (2013), menghasilkan senyawa C-4-hidroksi-3-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena.



Gambar 1.1. Struktur dasar kaliks[4]resorsinarena

Berdasarkan latar belakang tersebut, akan dilakukan penelitian sintesis melalui reaksi substitusi elektrofilik antara resorsinol dan 4-hidroksi-benzaldehid dengan menggunakan katalis *p*-toluen sulfonat. Metode pembuatan menggunakan katalis asam disebut sebagai metode pembuatan kaliksarena terinduksi asam. Penggunaan katalis akan berpengaruh pada bentuk jari-jari monomer cincin kaliksarena. Mekanisme sintesis kaliksarena meliputi pembentukan ion fenoksida yang menyebabkan serangan nukleofilik gugus karbonil terhadap 4-hidroksi-benzaldehid sehingga akan terbentuk senyawa C-4-hidroksi-fenilkaliks[4]resorinarena kemudian dapat menjadi *host* makrosiklik yang berkinerja tinggi dalam membentuk kompleks yang lebih efektif dengan *guest* atau ion logam berat khususnya Pb(II) yang memiliki kesesuaian sifat keras lunak-asam basa. Produk yang dihasilkan diharapkan mampu menjadi alternatif dalam penanganan permasalahan logam berat di lingkungan.

Penggunaan 4-hidroksi-benzaldehid sebagai bahan dasar sintesis C-4-hidroksi-fenilkaliks[4]resorsinarena pernah dilakukan oleh Sardjono (2007) dengan menggunakan metode refluks. Perbedaan penelitian ini dengan penelitian sebelumnya adalah menggunakan metode berbeda yaitu metode *grinding* (penumbukan) yang merupakan metode *green chemistry*. Keunggulan dari metode ini ialah tidak menggunakan pelarut, sehingga dapat meminimalisir limbah, sederhana, mudah, dan hasil yang lebih banyak (Trask, 2006). Metode *grinding* telah dilakukan dalam sintesis senyawa kalkon sebagai antibakteri dengan bahan dasar vanilin, asetofenon, dan NaOH 60 % sebagai katalis, menghasilkan produk berupa padatan berwarna kuning dengan titik leleh sebesar 58-59 °C (Prabawati

dkk., 2017). Metode *grinding* juga telah dilakukan dengan mensintesis senyawa C-4-Hydroxy-3-methoxyphenylcalix[4]resorcinarene dengan menggunakan bahan dasar 4-hidroksi-3-metoksi benzaldehid dan resorsinol serta p-toluen sulfonat sebagai katalis dan mendapatkan produk berupa padatan pink dengan rendemen 52 % dan titik leleh sebesar $>400^{\circ}\text{C}$ (Anwar, 2008).

B. Batasan Masalah

Agar penelitian ini tidak meluas dalam pembahasannya, maka diambil perbatasan masalah sebagai berikut:

1. Bahan dasar yang digunakan pada sintesis senyawa C-4-hidroksi-fenilkaliks[4]resorsinarena yaitu 4-hidroksi benzaldehid dan resorsinol.
2. Identifikasi senyawa C-4-hidroksi-fenilkaliks[4]resorsinarena dilakukan menggunakan spektrofotometer inframerah (FTIR) dan spektrometer resonansi magnet inti (H-NMR).
3. Aplikasi adsorpsi dilakukan dalam variasi konsentrasi ion logam 11; 13; dan 15 ppm, serta analisisnya menggunakan spektrofotometer serapan atom (SSA).
4. Logam yang digunakan ion logam Pb(II) dari pengenceran $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

C. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas, maka dapat dibuat rumusan masalah sebagai berikut:

1. Bagaimanakah proses sintesis senyawa C-4-hidroksi-fenilkaliks[4]resorsinarena melalui teknik *grinding*?

2. Berapakah kemampuan adsorpsi senyawa C-4-hidroksi-fenilkaliks[4]resorsinarena dalam mengadsorpsi ion logam Pb(II)?

D. Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah di atas, maka tujuan penelitian ini adalah:

1. Mengetahui proses sintesis senyawa C-4-hidroksi-fenil kaliks[4]resorsinarena.
2. Mengetahui kemampuan adsorpsi senyawa C-4-hidroksi-fenilkaliks[4]resorsinarena dalam mengadsorpsi ion logam Pb(II).

E. Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah memberikan informasi mengenai cara menangani limbah logam berat menggunakan senyawa kaliksarena, dan menambah wawasan atau referensi bagi para pelajar dalam mempelajari kaliksarena.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA DAN LANDASAN TEORI

A. Tinjauan Pustaka

Kaliksarena merupakan kelompok senyawa makromolekul yang terbentuk oleh beberapa unit fenolik yang dihubungkan oleh suatu jembatan, sehingga berbentuk makrosiklis dengan rongga hidrofobik yang dapat berikatan dengan senyawa lain dan membentuk suatu senyawa yang kompleks (Sardjono, 2007). Beberapa penelitian yang telah dilakukan terkait dengan sintesis kaliksarena pertama kali dilakukan oleh Adolf von Baeyer pada tahun 1872 dengan memanaskan larutan formaldehida dan fenol dalam suasana asam untuk dijadikan resin (Gutsche dkk., 1990; Hamiton, 2003). Resin yang dihasilkan berwarna hitam pekat tetapi tidak dapat mengisolasi senyawa murni yang diekstraksi, maka analisis struktur dari senyawa tersebut tidak dilakukan.

Zinke pada tahun 1944 melaporkan bahwa telah mensintesis dengan bahan dasar p-t-butil fenol (Zhao, 2001). Sintesis kaliksarena baru dikenal luas setelah struktur p-t-butilkaliks[4]arena ditentukan oleh Gutsche dan sintesisnya dikembangkan pada tahun 1970 (Zhao, 2001). Gutsche dkk. (1981) mensintesis dengan merefluks campuran p-t-butil fenol, formaldehida, dan basa dengan menggunakan pelarut xilen kemudian menghasilkan senyawa p-t-butilkaliks[8]arena. Kemudian dilakukan perbaikan pada metode sintesis p-t-butilkaliks[4]arena dan diperoleh hasil sebesar 49 % (Gutsche dkk., 1987). Dilakukan pembuatan precusor melalui pemanasan pada suhu 100-120 °C selama 2 jam dengan aliran gas nitrogen lalu pemanasan precusor dalam difenil eter dengan suhu 110-120 °C selama 2 jam, kemudian direfluks selama 3 jam. Perkembangan

selanjutnya, sintesis kaliksarena tidak hanya pada bentuk tetramer tetapi juga heksamer, heptamer dan oktamer. Kaliksarena juga dimodifikasi seperti dengan menambahkan gugus fungsi pada cincin bagian atas, dengan menggunakan reaksi alkilasi, sulfonasi, klorometilasi, dan nitrasi. Kanamathareddy, dkk. (1992) memodifikasi pada cincin bagian bawah melalui sintesis turunan ester kaliks[4]arena menggunakan pereaksi etilbromoasetat dan K_2CO_3 dalam aseton kering dengan bahan dasar 1,1,3,3-etilbromoasetat-butylkaliks[4]arena dan pelarut tetrabutylamin hidroksida untuk hidrolisis dalam etanol 96 % sehingga diperoleh turunan asamnya.

Sardjono (2007) juga pernah melakukan sintesis C-4-hidroksifenil-kaliks[4]resorsinarena, C-metil kaliks[4]resorsinarena, C-4-hidroksi-3-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena, C-4-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena menggunakan metode refluks dengan suhu yang berbeda-beda, dan menghasilkan rendemen produk berturut-turut 93,45 %, 85 %, 98,36 %, dan 90,35 %. Senyawa tersebut diaplikasikan sebagai adsorpsi logam oleh masing-masing senyawa hasil sintesis. Kation logam yang digunakan antara lain Cr(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II), dan Ag(I). Hasil adsorpsi optimum menunjukan pada pH 4-6 (Sardjono, 2007). Kaliks[4]resorsinarena yang dihasilkan memiliki kelarutan yang sangat rendah. Dalam meningkatkan kelarutan dalam air kemudian ditambahkan senyawa-senyawa yang memiliki gugus polar seperti sulfonat. Kaliks[4]resorsinarena memiliki fungsionalisasi pada gugus hidroksil, posisi orto, dan gugus bagian bawah. Fungsionalisasi gugus bagian bawah dapat dilakukan

dengan mereaksikan resorsinol dengan aldehida yang berbeda (Iwanek dan Wzorek, 2009).

Handayani, dkk. (2013) telah melakukan sintesis dengan menambahkan gugus polar berupa sulfonat. Tahap pertama dengan mensintesis C-4-hidroksi-3-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena seperti yang telah dilakukan Sardjono (2007) kemudian melakukan sulfonasi dengan menambahkan gugus $-\text{SO}_3\text{H}$. Hasil sintesis berupa senyawa C-4-hidroksi-3-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena sulfonat dengan rendemen 13,67 %.

Handayani dkk. (2014) juga telah melakukan sintesis senyawa C-heksil kaliks[4]resorsinarena oleh dari kondensasi resorsinol-heptanal dengan metode refluks selama 6 jam menggunakan pelarut etanol. Kemudian dilakukan karakterisasi hasil sintesis dengan FTIR dan H-NMR. Hasil sintesis berupa serbuk berwarna coklat kekuningan dengan rendemen sebesar 99,34 % dan titik leleh lebih dari 300 °C.

Firdaus, M. (2008), telah mensintesis senyawa C-4-hidroksi-3-metoksifenil kaliks[4]resorsinarena dengan menggunakan bahan dasar vanilin dan resorsinol serta p-toluen sulfonat sebagai katalis. Metode yang digunakan adalah metode *grinding*. Produk yang dihasilkan berupa padatan dengan titik leleh > 300 °C. Rendemen yang didapatkan sebesar 52 %. Sintesis C-4-metoksifenil kaliks[4] resorsinarena juga dilakukan dengan menggunakan bahan dasar p-anisaldehyd dan resorsinol dengan metode yang sama. Sintesis dilakukan tanpa menggunakan katalis p-toluen sulfonat. Rendemen yang dihasilkan adalah sebesar 63 %.

Utomo dkk., (2012) telah melakukan sintesis senyawa makrosiklik C-4-furilkaliks[4]resorsinarena dengan menggunakan 2-furaldehida hasil isolasi dari ampas tebu melalui kondensasi dengan katalis asam dan siklisasi dari 2-furaldehida dengan resorsinol dan menghasilkan senyawa C-4-furilkaliks[4]resorsinarena dengan rendemen sebesar 73,25 %. Kemudian Budiana dkk., (2014) telah melakukan modifikasi pada gugus hidroksi (OH) pada kaliks[4]resorsinarena menggunakan anhidrida asetat dan katalis asam sulfat dengan reaksi asetilasi pada suhu 60 °C dan dihasilkan padatan berwarna kuning dengan rendemen 90,03 % dan titik leleh sebesar 285-288 °C. Asetilasi senyawa C-metil kaliks[4]resorsinarena dengan anhidrida asetat juga telah dilakukan oleh Sardjono (2007). Senyawa yang dihasilkan mempunyai kelarutan dalam air sangat rendah, namun dapat terdistribusi dalam air dengan baik. Senyawa ini dihasilkan pada kondisi reaksi 60 °C selama 30 menit dan rendemen sebesar 64,32 %. Senyawa tersebut memiliki potensi sebagai adsorben, tetapi belum pernah digunakan.

Setiawan, A. (2016) telah melakukan penelitian C-Heptil Kaliks[4]resorsinarena oktasetat dengan menggunakan reaksi dua tahap. Tahap pertama ialah sintesis senyawa C-heptil kaliks[4]resorsinarena dari resorsinol-oktanal dengan metode refluks selama 6 jam dan pada suhu 80 °C dan tahap kedua yaitu proses asetilasi gugus hidroksida anhidrida asetat dalam suasana asam pada suhu 60 °C selama 2 jam. Dihasilkan C-heptil kaliks[4]resorsinarena oktasetat berwarna kuning dan rendemen sebesar 53,37 % serta titik leleh 134-137 °C. Sintesis C-heptilkaliks[4]resorsinarena juga dilakukan oleh Romukti

D.P Pada tahun 2017 menggunakan metode *microwave assisted organic synthesis* (MAOS) dan menggunakan dua tahap. Tahap pertama yaitu sintesis senyawa C-heptilkaliks[4]resorsinarena dari resorsinol-oktanal dan tahap kedua yaitu aplikasi dengan memvariasikan pH, waktu kontak, dan konsentrasi ion logam. Hasil dari sintesis berupa kristal berwarna kuning cerah dengan rendemen sebesar 91,34 % dan titik leleh lebih dari 300 °C, serta adsorpsi ion Pb(II) oleh adsorben optimum pada pH 5.

B. Landasan teori

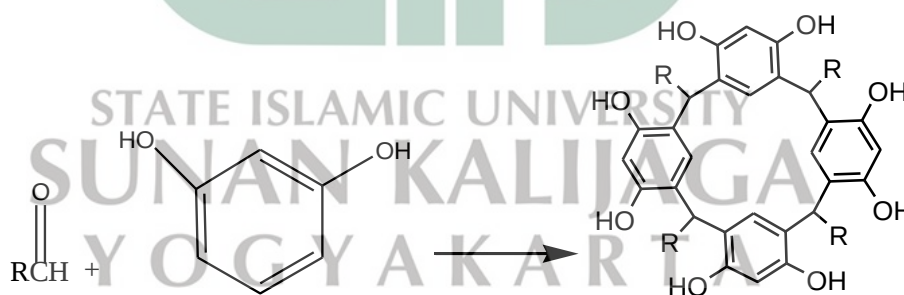
1. Kaliksarena

Kaliks yang berarti vas atau piala sedangkan arena merupakan keberadaan yang diartikan atas adanya suatu residu aril dalam makrosiklis. Bentuk geometris dari sebutan kaliks seperti vas tersebut menyebabkan kaliksarena dapat digunakan sebagai suatu adsorben yang mempunyai sistem *host-guest* (inang tamu), yang berarti kaliksarena berperan sebagai *host* dan ion molekul berperan sebagai *guest*-nya (Sardjono, 2007). Kaliksresorsinarena adalah senyawa makrosiklis yang terdiri dari beberapa unit fenolik dan dihubungkan oleh jembatan metilen, dan membentuk rongga hidrofobik yang mampu membentuk kompleks dengan suatu molekul atau kation.

Kaliksarena secara umum dapat disintesis melalui berbagai metode, antara lain dalam kondisi basa disintesis satu tahap, dalam kondisi asam dilakukan dua tahap, dalam kondisi netral dilakukan satu tahap. Senyawa yang dilakukan sintesis satu tahap seperti 4-alkilfenol khususnya 4-t-butilfenol dengan formaldehida disertai basa NaOH atau KOH (Gutsche,1998). Kaliksarena yang disintesis dalam

kondisi asam menghasilkan kaliksarena non-hidroksilat dari senyawa turunan benzilalkohol (Wu dan Speas, 1987) dan kaliksarena turunan resorsinol (kaliksresorsinarena) serta dari resorsinol dan suatu aldehida (Tunstad, 1989). Kaliks[4]resorsinarena merupakan salah satu senyawa turunan dari kaliksarena. Kaliksarena dapat disintesis dari suatu resorsinol ataupun senyawa turunan resorsinol dan berbagai jenis aldehida, baik aldehida alifatik ataupun aromatik (Qi dkk., 2009).

Kerangka siklis pada kaliksarena terbentuk karena adanya ion fenoksida. Ion fenoksida tersebut berperan sebagai nukleofil yang akan menyerang gugus pada formaldehid. Adanya serangan nukleofil tersebut kemudian terbentuk substituen baru berupa metilen dan aromatis. Penyerangan nukleofil terus sehingga menghasilkan oligamer siklis yang kemudian membentuk kompleks dengan atom logam (Charbonniere, 1998). Misalnya dengan logam Cs^+ (Buschmann dkk., 1999) dan Th(IV) (Jain, 2005).



Gambar 2.1. Reaksi umum pembentukan kaliks[4]resorsinarena

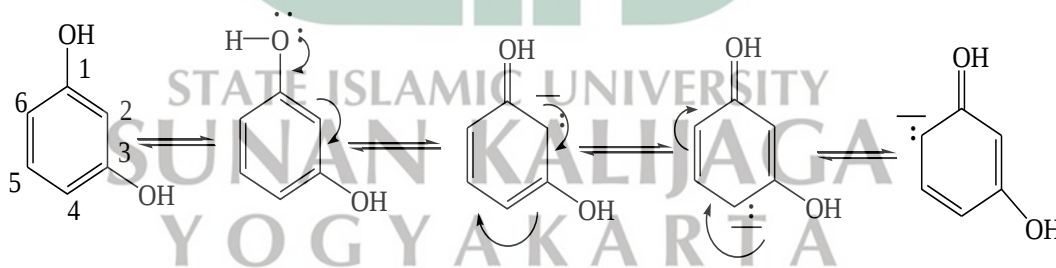
Kaliksarena dapat berfungsi sebagai adsorben logam berat yang tidak boleh larut dalam air. Tetapi dari berbagai hasil penelitian menunjukkan senyawa yang kompleks dan efektif dengan ion logam ialah kaliksarena yang memiliki gugus-gugus

yang sangat polar seperti karboksil, sulfonat, nitro, amino, amida, dan fosfat yang merupakan kaliksarena yang larut dalam air (Hamilton, 2003).

2. Reaksi Substitusi Elektrofilik

Reaksi substitusi elektrofilik dapat terjadi pada suatu senyawa aromatis khususnya heteroaromatis. Substitusi elektrofilik adalah reaksi penggantian ion H^+ dengan suatu elektrofil yang kekurangan elektron. Elektrofil berasal dari kata elektron dan philia (suka), yang berarti suatu elektrofilik merupakan suatu spesi yang suka elektron (Sitorus, 2007).

Substitusi elektrofilik dapat terjadi pada benzen tersubstitusi yang dapat mengarahkan pada elektrofil yang masuk pada substituen cincin benzen. Terdapat dua substituen yaitu gugus aktivasi (Ga) yang akan menyebabkan cincin semakin kaya elektron dan dapat membentuk produk pada posisi *orto* dan *para*, kemudian gugus deaktivasi (Gd) yang dapat menyebabkan cincin semakin kekurangan elektron dengan orientasi produk pada posisi *meta* (Sitorus, 2007).



Gambar 2.2. Posisi terkuat ortho dan para pada resorsinol

Salah satu contoh reaksi substitusi elektrofilik pada benzen tersubstitusi yaitu reaksi yang terjadi pada senyawa resorsinol. Senyawa resorsinol memiliki dua gugus hidroksil ($-OH$) yang akan memberikan posisi terkuat pada posisi *orto* dan *para*. Sedangkan posisi *meta* dalam resorsinol dianggap kurang reaktif

sehingga pada posisi *meta* tidak terjadi substitusi elektrofilik (Durairaj, 2005). Penelitian ini akan dilakukan sintesis yang melibatkan resorsinol dengan suatu aldehid yang berperan sebagai elektrofil sehingga proses sintesis akan mengarahkan pada posisi *para*.

3. Metode *Green Chemistry*

Green chemistry merupakan suatu pendekatan dalam mengembangkan dan merancang suatu proses kimia dengan mengurangi atau menghilangkan penggunaan dan pembentukan zat yang berbahaya terhadap lingkungan. Prinsip green chemistry digunakan dalam proses sintesis adalah dengan mengurangi penggunaan bahan yang tidak bisa diperbarukan, menghilangkan limbah, mengurangi emisi, dan meminimalkan penggunaan pelarut. Pelarut yang digunakan sering berbahaya, mahal, beracun, dan menimbulkan masalah di lingkungan. Paul Anastas dan John Warner mengemukakan 12 prinsip green chemistry antara lain:

- a. Pencegahan penghasilan limbah kimia lebih baik daripada mengatasi limbah yang telah dihasilkan. Prinsip tersebut berkaitan dengan kemampuan kimiawan untuk merancang ulang transformasi kimia yang meminimalkan limbah.
- b. Atom ekonomi atau suatu metode sintesis yang harus dimaksimalkan dalam penggunaan pada saat proses dan produk yang dihasilkan. Atom ekonomi ini merupakan konsep yang dikembangkan untuk mengevaluasi transformasi kimia dari total massa atom dalam produk yang diinginkan dengan massa atom pada reaktan.

- c. Metode sintesis menggunakan bahan-bahan yang tidak berbahaya bagi lingkungan, metode yang didesain menggunakan dan menghasilkan bahan kimia yang tidak membahayakan lingkungan dan kesehatan manusia. Maksimalnya dengan menggunakan metode ini tidak menggunakan bahan tambahan.
- d. Bahan yang digunakan dalam sintesis aman, dan harus diukur sesuai dengan fungsi yang diinginkan agar mengurangi racun pada bahan kimia tersebut.
- e. Menggunakan pelarut dan kondisi reaksi yang aman, serta menggunakan reagen atau pelarut seperlunya.
- f. Ukuran terhadap efisiensi energi, proses reaksi menggunakan suhu yang standar dengan lingkungan.
- g. Menggunakan suatu bahan yang dapat diperbarui.
- h. Mengurangi senyawa derivatif, dengan menghasilkan produk akhir yang tidak terderivatisasi senyawa seminimal mungkin.
- i. Menggunakan katalis yang memiliki selektifitas tinggi dibandingkan dengan bahan prekursor untuk reaksi stoikiometrinya. Katalis yang selektivitasnya tinggi akan lebih unggul dalam reaksi, karena katalis mempunyai peran dalam proses transformasi.
- j. Menggunakan bahan yang dapat terurai secara alami dan tidak mencemari lingkungan. Metode analisis bahan secara kuantitatif dan kualitatif secara langsung untuk mengetahui kapan reaksi selesai atau mendeteksi munculnya produk samping yang tidak diinginkan.
- k. Membuat bahan yang lebih aman dan meminimalisir kecelakaan (Ratib dan Zohdi, 2009).

Beberapa keuntungan menggunakan reaksi tanpa pelarut antara lain penggunaan energi rendah, tidak ada media reaksi yang harus dikumpulkan, dimurnikan dan dapat digunakan kembali, rendemen tinggi, dan waktu reaksi lebih pendek, lebih sederhana dan tidak membutuhkan peralatan yang khusus, kemurnian produk tinggi, tidak memerlukan gugus pelindung dan pelepasan gugus pelindung. Salah satu konsep green chemistry antara lain yaitu adanya teknik grinding (Ratib dan Zohdi, 2009). Teknik grinding merupakan suatu teknik dengan mengurangi penggunaan jumlah pelarut dalam proses sintesis. Pada teknik grinding reaktan yang digunakan digerus dalam suatu lumpang sehingga terjadi tumbukan antar reaktan dan menghasilkan energi friksi dari panas lokal dan dapat mempercepat adanya reaksi.

4. Adsorpsi

Adsorpsi adalah terjadinya penyerapan suatu zat (molekul atau ion), baik dalam bentuk gas maupun dalam bentuk padatan ataupun larutan. Zat yang terikat pada permukaan disebut adsorbat, sedangkan padatan yang mengikat disebut adsorben (Massel, 1996). Penggunaan metode adsorpsi sudah lama digunakan untuk menghilangkan zat warna dan menangani logam berat. Sehingga pengolahan limbah cair dapat menggunakan metode adsorpsi (Gupta dkk., 2008). Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi adsorpsi antara lain jenis adsorben dan adsorbat, luas permukaan, waktu kontak, konsentrasi zat terlarut, dan temperatur (Atkins, 1999). Faktor lain yang dapat mempengaruhi adsorpsi yaitu:

- a. Ukuran partikel dari adsorben, ukuran partikel yang semakin kecil dapat mempercepat proses kesetimbangan dan kemampuan adsorpsi.

- b. Daya larut adsorbat pada air, senyawa yang sedikit larut dalam air akan semakin mudah untuk dijerap dari air dibandingkan senyawa yang sukar larut dalam air.
- c. Derajat ionisasi dari molekul adsorbat, semakin tinggi derajat ionisasi semakin banyak senyawa yang diadsorp.
- d. Derajat keasaman pH, derajat ionisasi dari suatu senyawa dipengaruhi oleh pH, oleh karena itu pH dapat mempengaruhi proses adsorpsi (Santoso, 2012).

Tabel 2.1 Klasifikasi beberapa asam basa berdasarkan HSAB

Kelas	Asam	Basa
Keras	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} Ti^{4+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Mn^{7+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , BF_3 , BCl_3 , Al^{3+} , $AlCl_3$, AlH_3 , CO_2 , Si^{4+} , HX (molekul ikatan hidrogen)	H_2O , NH_3 , N_2H_4 F^- , Cl^- , OH^- , ROH , R_2O NO_3 , ClO_4^- , CH_3COO^- O^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} PO_4^{3-}
Daerah Batas	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , $C_6H_5^+$, NO^+ , SO_2 , $C_6H_5NH_2$, N_3^- N_2 , NO_2 , Br^- , SO_3^{2-}	$C_6H_5NH_2$, N_3^- , N_2 , NO_2 , Br^- , SO_3^{2-}
Lunak	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , CH_3Hg^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{4+} , Pt^{2+} , Br_2 , Br^+ , I_2 , I^+ , O , Cl , Br , I , N , Atom- atom logam	H^- , C_2H_4 , C_6H_6 , CO , SCN^- , CN^- , I^- , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$

(Bowser, 1993).

Mekanisme penyerapan berdasarkan sifatnya dapat dibedakan menjadi dua yaitu penyerapan secara fisika dan penyerapan secara kimia. Proses penyerapan secara fisika, gaya yang dapat mengikat adsorbat oleh adsorben adalah gaya van der Waals. Molekul terikat sangat lemah dan energi yang dilepaskan adsorpsi fisika relatif rendah yaitu < 20 kJ/mol (Castellan, 1982), sedangkan adsorpsi

secara kimia merupakan interaksi adsorbat dengan adsorben melalui pembentukan ikatan kimia. Penyerapan secara kimia terjadi pada awal terjadinya penyerapan secara fisika, yaitu partikel-partikel adsorbat dapat mendekat ke permukaan adsorben melalui gaya van der Waals atau melalui ikatan hidrogen, kemudian diikuti oleh adsorpsi kimia yaitu partikel melekat pada permukaan dengan membentuk ikatan kimia (biasanya ikatan kovalen), dan cenderung mencari tempat yang memaksimalkan bilangan koordinasi dengan substrat (Atkins, 1999).

Adsorben dan adsorbat dalam berinteraksi sangat dipengaruhi oleh kesesuaian sifat keras-lunak asam-basa (Moon dkk., 2001) dan kesesuaian ukuran partikel (Allen dan Koumanva, 2005). Logam berat yang digunakan meliputi logam yang tergolong asam keras antara lain Cr(III) dan Cu(II), maupun yang tergolong asam lunak, yaitu Hg(II), Ag(I), dan Cd(II), maka adsorben kaliksarena yang dapat digunakan salah satunya yaitu kaliksarena yang tergolong basa keras atau memiliki gugus (OH , RO^- , AcO^- , RNH_2), maupun basa lunak ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$, C_6H_5). Diameter ion logam berat tersebut sekitar 1,28-2,6 Å, maka ukuran adsorben yang memiliki ukuran rongga paling baik berturut-turut antara lain dari kaliks[4]arena, kaliks[6]arena, kaliks[8]arena yaitu sekitar 3,0; 7,6; dan 11,7 Å (Hamilton, 2003).

Pearson (1963) mengemukakan suatu prinsip yang disebut *Hard and Soft Acid Base* (HSAB). Ligan-ligan dengan atom yang sangat elektronegatif dan berukuran kecil merupakan basa keras. Sedangkan ligan-ligan dengan atom yang elektron terluarnya mudah terpolarisasi akibat pengaruh ion dari luar adalah basa lemah. Kemudian ion-ion logam yang berukuran kecil namun bermuatan positif,

dan elektron terluarnya tidak mudah terpolarisasi akibat ion dari luar adalah asam keras. Sedangkan ion-ion logam yang berukuran besar dan bermuatan kecil atau nol, dan elektron terluarnya mudah terpolarisasi oleh ion lain adalah asam lemah. Pengelompokan asam-basa menurut prinsip HSAB pada Tabel 2.1.

5. Timbal (Pb)

Timbal merupakan salah satu jenis logam berat yang sering juga disebut dengan timah hitam. Timbal memiliki titik lebur yang rendah, mudah dibentuk, berwarna abu-abu kebiruan mengkilat sampai dengan hitam kelam. Dalam tabel periodik, timbal ditulis dengan simbol Pb dalam golongan IVA dan periode 6. Timbal adalah salah satu logam berat yang sangat berbahaya bagi makhluk hidup karena bersifat karsinogenik, dapat menyebabkan mutasi, terurai dalam jangka waktu yang lama, dan toksisitasnya tidak berubah (Brass dan Strauss, 1981). Pb dapat mencemari udara, air, tumbuhan, hewan, bahkan manusia. Pb dapat masuk kedalam tubuh manusia melewati makanan yang dikonsumsi seperti padi, teh, dan sayur-sayuran. Logam Pb juga dapat mencemari perairan secara alamiah ataupun dampak dari ulah manusia. Logam masuk kedalam perairan dibantu dengan air hujan serta juga dapat terjadi karena proses korofikasi dari batuan mineral (Palar, 1994).

Logam Pb mempunyai titik lebur $327,4^{\circ}\text{C}$ dengan berat atom $207,17\text{ g/mol}$, titik didih 1770°C dan berat jenis sebesar $11,35\text{ g/cm}$ pada suhu 20°C (Palar, 2004). Timbal merupakan jenis logam berat *trace metals* karena mempunyai berat jenis lebih dari lima kali dari berat jenis air (Darmono, 2001). Timbal pada umumnya bersifat anorganik dan berbentuk garam anorganik yang

mempunyai sifat kurang larut dalam air. Timbal organik memiliki jumlah yang lebih kecil yang sering ditemukan dalam bentuk senyawa tetra etil lead (TEL) dan tetra metil lead (TML). Timbal organik memiliki sifat yang hampir tidak dapat larut dalam air namun dapat larut dalam pelarut organik seperti lipid. Timbal tidak mengalami penguapan, namun keberadaannya dapat ditemukan di udara sebagai partikel, karena timbal merupakan unsur yang tidak mengalami degradasi atau penguraian dan tidak dapat dihancurkan (Tyas, 1998).

Timbal juga dapat dimanfaatkan oleh manusia sebagai bahan baku baterai, produk-produk logam seperti logam lembaran, pipa, solder, perlengkapan medis, cat, keramik, peralatan elektronik, dan campuran bahan bakar minyak. Konsentrasi timbal di lingkungan sangat tergantung dengan aktivitas manusia, seperti di daerah industri, jalan raya, dan tempat pembuangan sampah. Keberadaan timbal ataupun turunannya dalam perairan menurut Palar (2008), memiliki dua cara yaitu secara alamiah ataupun dampak dari aktivitas manusia. Terbentuknya timbal secara alamiah yaitu seperti terjadinya pengkristalan di udara dengan bantuan air hujan dan proses korosifikasi batuan mineral akibat hembusan gelombang dan angin. Kemudian keberadaan timbal akibat aktivitas manusia yaitu karena limbah industri yang memiliki kadar timbal, pertambangan biji timah, dan limbah industri baterai. Menurut Alloway (1990) pencemaran air oleh timbal yang melebihi baku mutu selain dapat mengakibatkan kematian biota air, juga dapat terserap oleh tumbuhan yang akan memasuki siklus rantai makanan dan terakumulasi pada jaringan tubuh.

C. Hipotesis Penelitian

Kaliks[4]resorsinarena merupakan turunan kaliksarena yang dapat disintesis dari bahan dasar resorsinol dan senyawa turunan aldehyd, maka akan dilakukan penelitian sintesis turunan kaliksarena menggunakan resorsinol dan 4-hidroksi-benzaldehid sebagai bahan dasar dan menggunakan katalis asam dengan menggunakan metode *grinding*. Berdasarkan metode sintesis yang pernah dilakukan, metode *grinding* dianggap merupakan metode sintesis yang menerapkan azas *green chemistry* dan dapat berpengaruh pada ukuran partikel dan permukaan sehingga dapat digunakan sebagai adsorben.

Hipotesis 1

Jika gugus karbonil pada 4-hidroksi benzaldehid dapat bereaksi dengan resorsinol dengan teknik *grinding* dan terjadi reaksi substitusi elektrofilik maka akan menghasilkan senyawa C-4-hidroksi-fenilkaliks[4]resorsinarena.

Interaksi yang terjadi antara adsorben dan adsorbat dapat terjadi melalui interaksi fisika maupun kimia. Interaksi fisika salah satunya yaitu kesesuaian ukuran partikel adsorben dan adsorbat. Interaksi kimia yang terjadi pada adsorpsi diantaranya menggunakan konsep asam-basa lunak-keras, konsep ini meramalkan terjadi atau tidaknya reaksi antara asam keras akan memilih basa keras, sedangkan asam lemah akan berinteraksi dengan basa lemah.

Hipotesis 2

Jika ukuran ion mempengaruhi proses adsorpsi kaliks[4]resorsinarena terhadap ion logam berat, maka kaliks[4]resorsinarena yang memiliki diameter sekitar 3,0 Å dapat digunakan sebagai adsorben ion logam Pb(II)

dengan diameter sekitar 1,28-2,6 Å, dan apabila adsorben dan adsorbat dalam berinteraksi sangat dipengaruhi oleh kesesuaian sifat keras-lunak asam-basa, maka 4-hidroksifenilkaliks[4]resorsinarena yang tergolong basa keras, kemungkinan dapat digunakan sebagai adsorben ion logam Pb(II) yang terdapat pada daerah batas.



BAB III

METODE PENELITIAN

A. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini akan dilakukan pada bulan November 2018 sampai dengan Juli 2019 di Laboratorium Terpadu UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta.

B. Alat-alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah lumpang, alu, gelas kimia 25 ml, 250 ml, 500 ml, gelas arloji, spatula, sendok sungu, kertas saring, erlenmeyer 50 ml, 100 ml, pipet ukur 10 ml, pipet tetes, labu ukur 10 ml, 100 ml, 1000 ml, bola hisap, *hot plate*, *magnetic stirrer*, *alumunium voil*, indikator pH, pH meter CONSORT C931, neraca analitik OHAUS, corong buchner, corong gelas, oven, *melting point apparatus*, pengaduk shaker *water bath*, Spektrofotometer FTIR Shimadzu, Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) Perkin Elmer 3110, dan Spektrometer $^1\text{H-NMR}$ JEOL-JNM-ECZ500R/S1.

C. Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain 4-hidroksi benzaldehid, resorsinol, *p*-toluen sulfonat, metanol, NaOH, $(\text{PbNO}_3)_2$, dan akuades.

D. Cara Kerja Penelitian

1. Sintesis senyawa C-4-hidroksi-fenilkaliks[4]resorsinarena (CHFK[4]R)

Sebanyak 0,6 gram (0,003 mol) 4-hidroksi benzaldehid dan katalis *p*-toluen sulfonat 0,1 gram (0,005 mol) dimasukkan dan dicampurkan ke dalam lumpang, lalu digerus selama 5 menit kemudian ditambahkan resorsinol sebanyak 0,5 gram (0,003 mol) dan digerus selama 10 menit sehingga terbentuk pasta padatan,

kemudian didiamkan selama 1 jam. Pasta padatan tersebut dicuci menggunakan akuades dan disaring untuk diambil padatannya, kemudian ditambahkan metanol secukupnya, dan diuapkan pada suhu 50 °C untuk kristalisasi. Hasil yang diperoleh kemudian dilakukan uji titik leleh serta dilakukan analisis gugus fungsi senyawa menggunakan spektrofotometer FTIR, dan analisis jumlah proton menggunakan spektrometer $^1\text{H-NMR}$.

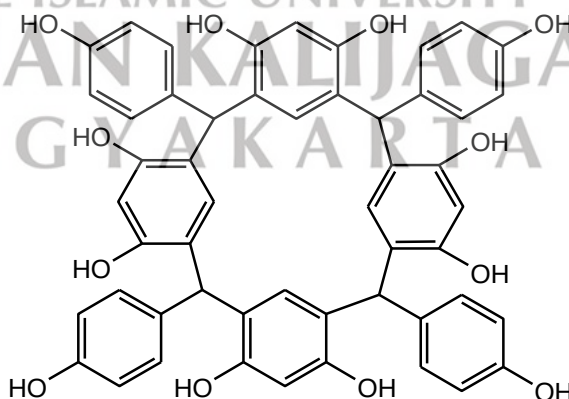
2. Adsorpsi ion logam Pb(II) dengan variasi konsentrasi

Adsorpsi ion logam Pb dilakukan dengan membuat larutan Pb(II) variasi konsentrasi antara lain 11, 13, dan 15 ppm sebanyak 10 ml dengan pH 5,5 berdasarkan penelitian Sardjono (2007). Kemudian ditambahkan dalam erlenmeyer yang telah terdapat senyawa hasil sintesis C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena sebanyak 0,01 gram. Setelah keduanya dicampurkan kemudian larutan diaduk menggunakan *shaker* selama 90 menit dengan kecepatan 125 rpm. Kemudian larutan disaring untuk diambil filtratnya dan diuji menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA). Hal yang sama dilakukan pada larutan dengan konsentrasi sama dan tanpa adsorben.

BAB IV PEMBAHASAN

1. Sintesis senyawa C-4-hidroksifenilkaliks[4]resorsinarena

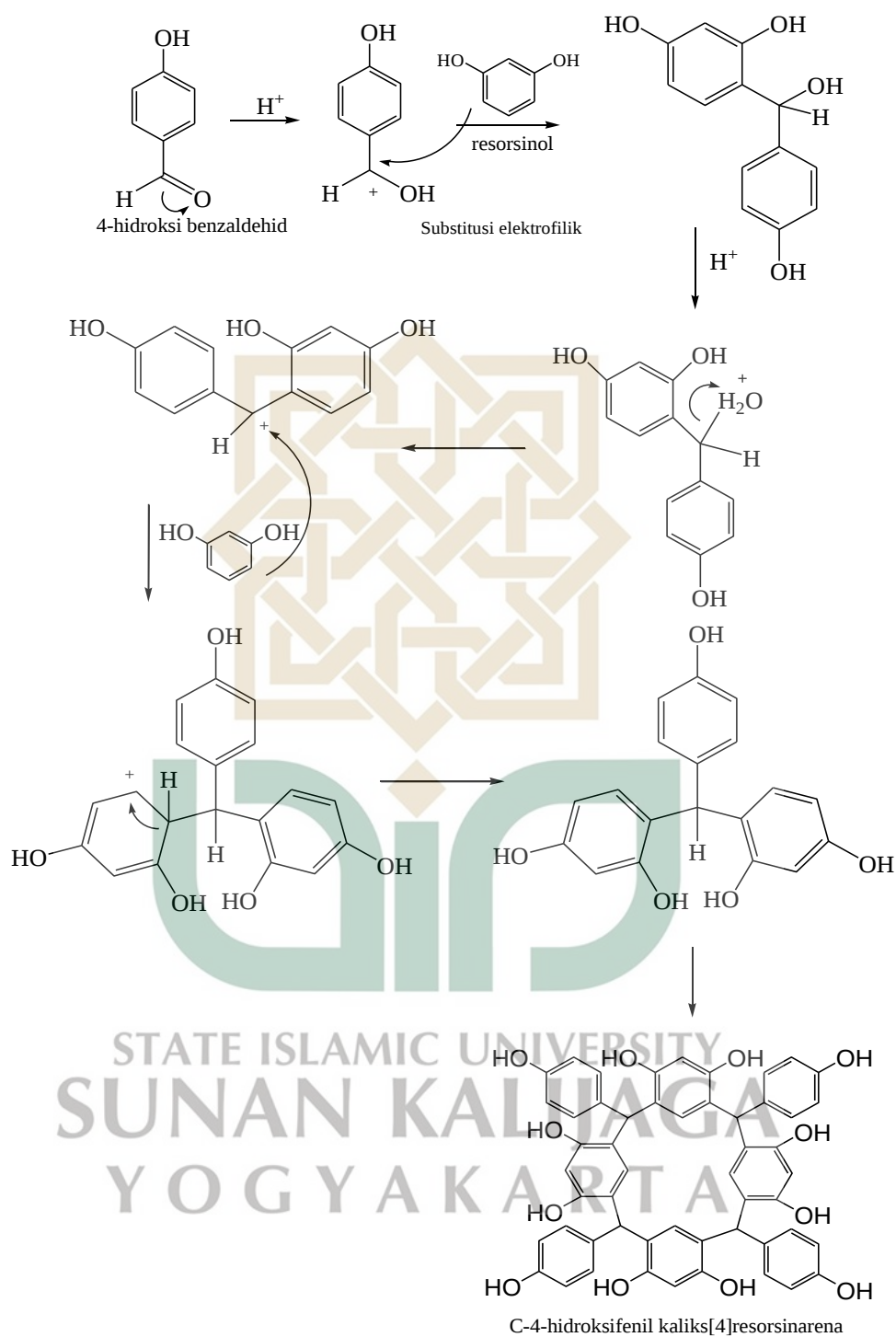
Sintesis kaliksarena dilakukan dengan menggunakan bahan dasar resorsinol dan 4-hidroksi benzaldehid dengan perbandingan mol 1:1. Sintesis dilakukan menggunakan katalis asam berupa asam p-toluen sulfonat. Hasil dari sintesis berupa senyawa C-4-hidroksifenil-kaliks[4]resorsinarena. Proses sintesis dilakukan pada suhu ruang dengan menggunakan metode *grinding* atau penggerusan. Proses penggerusan dilakukan sekitar 15 menit atau sampai berbentuk pasta padatan. Pasta padatan yang diperoleh kemudian didiamkan selama 1 jam, lalu pasta padatan yang terbentuk dicuci menggunakan akuades yang bertujuan untuk menghilangkan asam. Produk yang dihasilkan dicuci kembali menggunakan metanol dengan tujuan untuk menghilangkan pengotor-pengotor pada senyawa, kemudian dikristalisasi dengan cara menguapkan sehingga terbentuk padatan kering yang berupa serbuk berwarna merah kecoklatan, dengan rendemen sebesar 97,49 %.



Gambar 4.1. Struktur C-4-Hidroksifenil-kaliks[4]resorsinarena

Sintesis dengan senyawa yang sama telah dilakukan oleh Sardjono (2007). Sintesis dilakukan dengan metode refluks dan menggunakan berbagai macam pelarut. Sintesis dilakukan dengan mereaksikan pada temperatur 80 °C selama 17 jam, dan menghasilkan produk dengan rendemen sebesar 93,45 %. Sintesis menggunakan metode *grinding* dinilai lebih efektif, karena dengan sedikit menggunakan pelarut sehingga mengurangi limbah, serta membutuhkan waktu yang lebih singkat dan menghasilkan rendemen produk yang lebih besar yaitu 97,49 %.

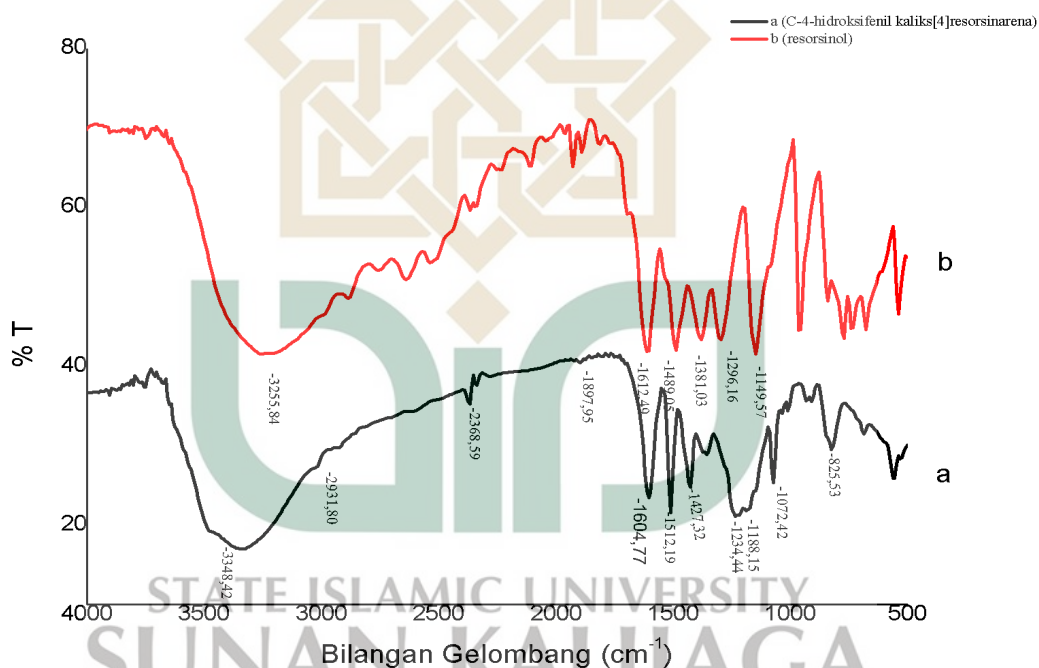
Senyawa C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena diperoleh melalui 1 tahap reaksi. Reaksi yang terjadi pada sintesis senyawa C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena merupakan reaksi substitusi elektrofilik (Utomo, dkk. 2011), diawali dengan adanya protonasi 4-hidroksi benzaldehyd akibat pengaruh katalis asam *p*-toluen sulfonat sehingga membentuk karbokation sebagai elektrofil. Reaksi substitusi elektrofilik oleh 4-hidroksi benzaldehyd akan menambah rantai pada resorsinol. Kemudian substitusi 4-hidroksi benzaldehyd pada resorsinol posisi *orto* dan *para* pada struktur benzennya. Substitusi terjadi pada posisi *orto* dan *para* struktur benzen karena pada posisi tersebut memberikan posisi terkuat, sedangkan pada posisi C nomor 2 terhalangi oleh dua buah *orto* hidroksil. Posisi C nomor 5 dianggap kurang reaktif. Setelah tersubstitusi kemudian terjadi protonasi kembali untuk melanjutkan proses hidrolisis, lepasnya molekul air yang akan menambah elektrofil kedua untuk resorsinol yang lain dan terbentuk resorsinol dimer, trimer, sampai membentuk tetramer.



Gambar 4.2. Mekanisme reaksi C-4-Hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena

Hasil sintesis yang diperoleh memiliki titik leleh lebih dari 300 °C. Berdasarkan titik leleh yang didapatkan menunjukkan bahwa titik leleh dari

senyawa tersebut telah melebihi titik leleh dari bahan dasar senyawa yang digunakan yaitu 4-hidroksi benzaldehid 113 °C dan resorsinol sebesar 110 °C. Hal tersebut menunjukkan bahwasannya produk yang terbentuk merupakan senyawa baru, dan menunjukkan bahwa titik leleh senyawa hasil sintesis tersebut memiliki titik leleh seperti kaliks pada umumnya, karena kaliks merupakan salah satu senyawa yang tergolong memiliki titik leleh yang tinggi yaitu sekitar 380 – 381 °C (Gustche,dkk., 1989).

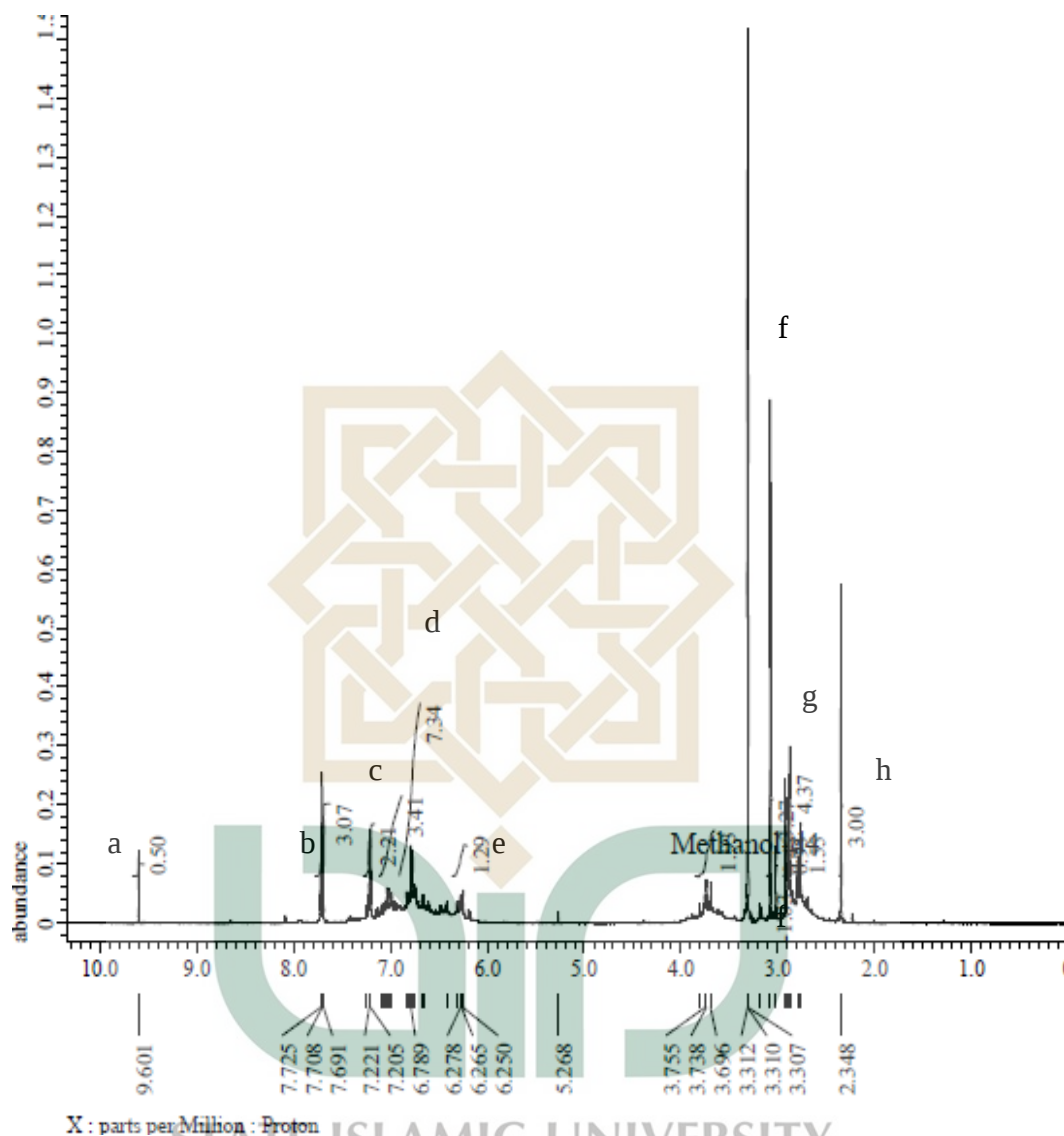


Gambar 4.3. Spektra FTIR C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena dan resorsinol

Karakterisasi senyawa hasil sintesis menggunakan spektrofotometer FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi dari senyawa yang terbentuk. Spektra FTIR dari produk reaksi menunjukkan beberapa serapan khas pada senyawa C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena antara lain jembatan *methyn* C-H. Berdasarkan Spektrum IR yang dihasilkan dari senyawa C-4-hidroksifenil

kaliks[4]resorsinarena seperti pada Gambar 4.3., menunjukkan adanya vibrasi dari jembatan *methyn* C-H yang terdapat pada bilangan gelombang $1427,32\text{ cm}^{-1}$, dan CH alifatis dari metil pada $2931,80\text{ cm}^{-1}$. Adanya serapan yang melebar pada $3348,42\text{ cm}^{-1}$, menurut Gustche (2008) vibrasi OH kaliks[4]resorsinarena dimulai dari gelombang 3179 cm^{-1} , jadi serapan OH pada $3348,42\text{ cm}^{-1}$ memiliki kemungkinan besar merupakan serapan akibat regangan dari OH kaliks[4]resorsinarena yang dikehendaki. Serapan yang dihasilkan juga terdapat pada $1604,77$ dan $1512,19\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya regangan dari C=C aromatis. Spektrum IR yang dihasilkan tidak menunjukkan adanya gugus aldehida dari ikatan karbonil (C=O) pada bilangan gelombang sekitar 1700 dan C-H aldehyd yaitu pada 2854 cm^{-1} , dan 2738 cm^{-1} .

Identifikasi senyawa produk selanjutnya dilakukan menggunakan spektrometer $^1\text{H-NMR}$ bertujuan untuk mengetahui jumlah proton yang terdapat dalam senyawa produk. Karakterisasi senyawa hasil sintesis menggunakan spektrofotometer $^1\text{H-NMR}$ 500 MHz dengan pelarut metanol-D4. Hasil analisis $^1\text{H-NMR}$ memberikan spektrum yang disajikan pada Gambar 4.4., menunjukkan adanya proton-proton pada lingkungan yang berbeda. Secara umum, senyawa C-4-hidroksifenil-kaliks[4]resorsinarena memiliki 3 kelompok proton yang berbeda antara lain proton pada hidroksi, cincin aromatis, dan jembatan *methin*.



Gambar 4.4. Spektrum ^1H -NMR senyawa CHEK[4]R

Berdasarkan Gambar 4.4. terdapat puncak “a, b-c, dan d-e” yang diduga merupakan proton pada gugus C-H aromatis. Serapan C-H aromatis yang muncul pada pergeseran kimia yang berbeda-beda disebabkan karena masing-masing proton yang memiliki lingkungan kimia yang berbeda.

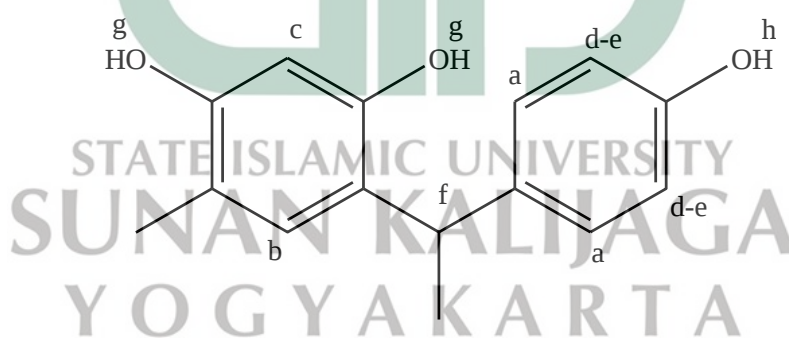
Puncak “f” dengan tampilan *singlet* diduga merupakan proton C-H dari jembatan *methin* pada pergeseran kimia 3,078 ppm. Hal ini diperkuat dengan

jumlah integrasinya. Terbentuknya jembatan *methin* mengindikasikan bahwa telah terbentuknya ikatan siklik yang merupakan ciri khas dari senyawa kaliksarena.

Puncak “g, dan h” diduga merupakan proton dari gugus hidroksi. Hal tersebut sesuai dengan teori penjelasan Sastrohamidjojo, H. (2001) yang mengelompokkan tipe proton dari berbagai pergeseran kimianya, bahwa proton-proton hidroksi umumnya berada pada δ 0,5 – 5,0 ppm.

Tabel 4.1. Identifikasi jumlah proton senyawa hasil sintesis pada $^1\text{H-NMR}$

Puncak	δ (ppm)	Integrasi	Identifikasi jumlah proton
a	9,601	1	1 proton pada gugus C-H aromatis (a)
b-c	7,725 – 7,205	7	7 proton pada gugus C-H aromatis (a)
d-e	6,837 – 6,250	16	8 proton pada gugus C-H aromatis (d-e), 4 proton (c), dan 4 proton (b)
f	3,078	4	4 proton jembatan CH (f)
g	3,807- 2,765	9	8 proton pada gugus hidroksi (g) dan 1 proton (h)
h	2,348	3	3 proton pada gugus hidroksi (h)



Gambar 4.5. Monomer senyawa C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena

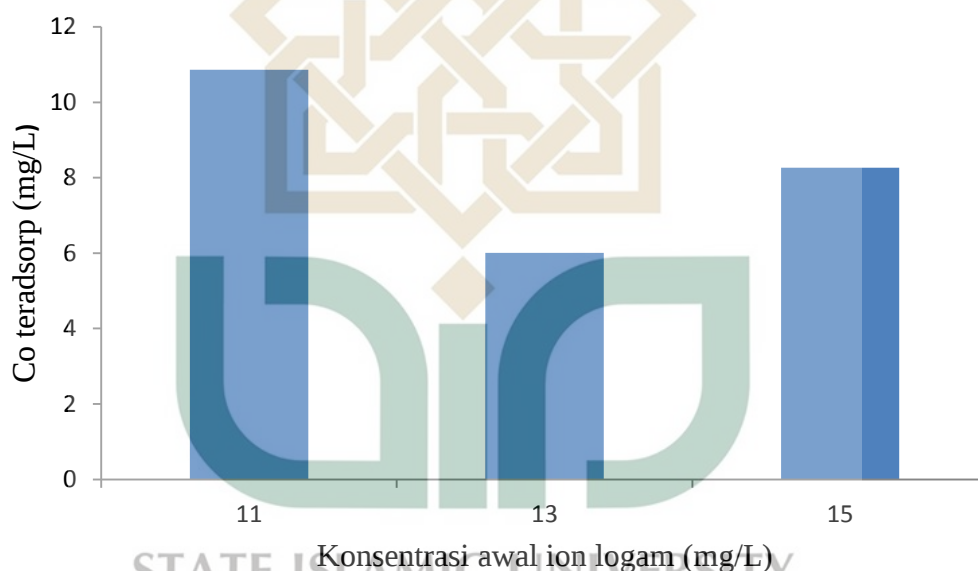
Berdasarkan karakterisasi senyawa menggunakan FTIR dan H-NMR yang telah dilakukan, dapat diketahui bahwasannya senyawa C-4-hidroksi fenilkaliks[4]resorsinarena telah terbentuk.

2. Pengaruh variasi konsentrasi ion logam terhadap adsorpsi

Pengaruh variasi konsentrasi awal dilakukan untuk mengetahui kemampuan optimum dari adsorben C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena dalam mengadsorp ion logam Pb(II). Variasi konsentrasi dilakukan pada pH 5,5 berdasarkan penelitian Sardjono, 2017. Pengaturan pH dilakukan dengan menggunakan larutan NaOH. Kation pada NaOH memiliki ukuran yang relatif kecil sehingga diharapkan dapat meminimalisir adanya persaingan antara Na^+ dengan kation logam adsorbat. Interaksi yang terjadi antara adsorben dan adsorbat pada kondisi pH 5,5 dapat berlangsung baik, karena terjadi kompetisi ketat antara H^+ dan kation Pb(II) sehingga tidak terjadi interaksi dengan adsorben. Karena muatan pada adsorben terjadi penurunan, kemudian dapat mengurangi terjadinya tolakan. Interaksi yang terjadi pada tingkat keasaman yang terlalu tinggi dapat mengakibatkan jumlah H^+ yang berlimpah, sehingga mengakibatkan terjadinya ikatan antara elektron bebas pada oksigen dengan H^+ , dan mengakibatkan terjadinya tolakan karena antara adsorben dan adsorbat sama-sama positif. Namun jika terjadi pada keadaan basa mengakibatkan semakin sedikitnya Pb(II) yang teradsorp. Ion Pb(II) akan membentuk endapan $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Variasi konsentrasi dilakukan pada masing-masing adsorbat adalah 11, 13, dan 15 ppm. Hasil kajian adsorpsi ion logam Pb(II) terdapat pada Gambar 4.7. Berdasarkan data pada Gambar 4.7 diketahui bahwa hasil adsorpsi ion logam Pb menggunakan senyawa hasil sintesis kali ini, pada konsentrasi ion logam yang lebih rendah menunjukkan jumlah ion yang teradsorp lebih besar. Semakin bertambahnya konsentrasi ion logam, semakin menurunnya ion logam yang

teradsorp. Kemungkinan hal tersebut terjadi karena permukaan adsorben yang sudah jenuh, sehingga tidak dapat mengadsorp ion logam lebih banyak. Selain dipengaruhi oleh kesesuaian ukuran antara adsorben dan adsorbat, proses adsorpsi juga dipengaruhi oleh adanya gugus OH pada senyawa CHFKR yang merupakan gugus pendonor elektron yang kuat memberikan efek yang lebih efektif pada proses adsorpsi. Semakin banyak gugus OH maka semakin banyak kation logam yang dapat terikat.



Gambar 4.7 Pengaruh variasi konsentrasi ion logam Pb(II)

Isoterm adsorpsi dapat ditentukan dari data adsorpsi yang diperoleh. Berdasarkan jumlah ion yang teradsorp dengan adanya variasi konsentrasi awal ion logam. Isoterm adsorpsi dapat dikaji dengan berbagai macam persamaan untuk mengetahui model isoterm adsorpsi yang sesuai diantaranya dengan menggunakan model persamaan Langmuir dan Freundlich. Penggunaan persamaan ini bertujuan untuk mengetahui proses adsorpsi yang terjadi. Persamaan Langmuir yang berarti suatu reaksi adsorpsi maksimum yang terjadi

akibat adanya lapisan tunggal (*monolayer*), sedangkan persamaan Freundlich mengasumsikan bahwa lapisan permukaan memiliki lebih dari satu lapisan (*multilayer*) (Handayani, 2009).

Tabel 4.2 Model Isoterm Adsorpsi Langmuir-Freundlich Hasil Adsorpsi

adsorben	Parameter Adsorpsi						
	Langmuir				Freundlich		
	q max (mol/g)	K x 10 ³ (mol/L)	R ²	E	n	K (mol/g)	R ²
CHFKR	3,34x10 ⁻⁵	3.983,6	0,92	37,906	8,44	4,3x10 ⁻²	0,704

Berdasarkan hasil perhitungan didapatkan persamaan regresi linear dari persamaan Langmuir adalah $R^2 = 0,927$, sedangkan dari persamaan Freundlich adalah $R^2 = 0,704$. Hasil yang diperoleh tersebut menunjukkan bahwa pola adsorpsi ion logam Pb(II) cenderung mengikuti model adsorpsi isoterm Langmuir yang berarti proses adsorpsi terjadi secara tunggal (*monolayer*), dengan pola adsorpsi mengikuti adsorpsi isoterm Langmuir yang mengasumsikan bahwa pada permukaan adsorben terdapat situs aktif yang sebanding dengan luas permukaan, dan pada setiap situs aktif dapat mengadsorpsi satu molekul. Berdasarkan Tabel 4.2 dapat diketahui energi adsorpsi adsorben CHFK[4]R adalah sebesar 37,906 KJ mol⁻¹, dan kapasitas adsorpsinya adalah 3,347 x 10⁻⁵ mol/g.

Batas minimal energi adsorpsi kimia menurut Adamson (1990), adalah 5 kkal mol⁻¹ atau 20 KJ mol⁻¹. Energi yang dihasilkan pada adsorpsi logam Pb(II) kali ini telah telah mencapai batas minimal adsorpsi kimia. Dengan demikian proses adsorpsi ion logam Pb(II) digolongkan sebagai adsorpsi kimia. Adsorpsi secara kimia diawali dengan adanya adsorpsi fisika, yaitu partikel-partikel adsorbat mendekat ke permukaan adsorben dengan gaya Van der Waals,

kemudian diikuti adsorpsi kimia dengan melekatnya partikel ke permukaan dan membentuk ikatan kimia. Adsorben memiliki situs aktif berupa gugus hidroksi (OH) yang kemudian berinteraksi dengan ion logam Pb(II) dan membentuk kompleks.

Interaksi yang terjadi antara gugus OH⁻ dengan ion logam Pb(II) juga dipengaruhi oleh sifat keras-lunak asam-basa. Dimana asam keras akan berikatan dengan basa keras, sedangkan asam lunak akan berikatan dengan basa lunak. Situs aktif pada adsorben OH⁻ merupakan basa keras, sehingga dapat berikatan dengan ion logam Pb(II) yang terdapat di permukaan atau interlayer.

Penelitian yang telah dilakukan oleh Sardjono, dkk. 2007, dengan melakukan sintesis senyawa C-metil kaliks[4]resorsinarena sebagai adsorpsi ion logam Pb(II) dengan menghasilkan kapasitas adsorpsi 4,166 mg/g, dan penelitian Handayani, dkk. (2012) dengan melakukan sintesis senyawa poli-5-alilkaliks[4]arena tetraester sebagai adsorben ion logam Pb(II) dan menghasilkan kapasitas adsorpsi sebesar 187,63 µmol/g (0,038 mg/g). Jika dibandingkan dengan kapasitas adsorpsi senyawa C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena, kapasitas adsorpsi C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar yaitu 6,930 mg/g (0,4443 mmol/g). Hal tersebut dapat disebabkan oleh beberapa faktor diantaranya kesesuaian sifat antara adsorben dan adsorbat dimana C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena merupakan basa kuat, dan Pb(II) yang terdapat pada daerah batas. Kemudian senyawa C-4-hidroksifenil kaliks[4]resorsinarena memiliki gugus pendonor elektron kuat (basa kuat) berupa OH yang lebih banyak sehingga adsorpsi lebih efektif. Adanya gugus OH yang

juga berperan khusus pada interaksi kemisorpsi, sehingga ion logam yang terikat akan semakin banyak.



BAB V PENUTUP

A. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Sintesis senyawa C-4-hidroksi-fenilkaliks[4]resorsinarena telah dapat dilakukan dengan menggunakan bahan dasar resorsinol dan 4-hidroksi benzaldehyd dengan menghasilkan rendemen sebesar 97,49 %.
2. Kapasitas adsorpsi maksimum ion logam Pb(II) menggunakan senyawa C-4-hidroksi-fenilkaliks[4]resorsinarena adalah sebesar $3,347 \times 10^{-5}$ mol/g, dengan energi adsorpsi sebesar $37,906 \text{ KJ mol}^{-1}$. Proses adsorpsi yang terjadi adalah secara *kemisorpsi*.

B. Saran

1. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang potensi senyawa C-4-hidroksi-fenilkaliks[4]resorsinarena selain sebagai adsorben ion logam berat.
2. Perlu dilakukan penelitian untuk adsorpsi pada limbah yang sesungguhnya.

DAFTAR PUSTAKA

- Allen, S.J., dan Koumanova, B., 2005. Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review). *J. Univ. Chem. Technol. Met.*, 40,3,175-192.
- Allen, S.J., G. Mckay, and J.F. Porter. 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *J. of Colloid and Interface Sci.* 280: 322-333.
- Alloway, B.J. 1990. *Heavy Mettal in Soil*. New York: John Willey and Sons inc.
- Anwar, C. 2008. Green Synthesis of C-4-Hydroxy-3-methoxyphenylcalix[4]recorcinarene, and C-4-Methoxyphenylcalix[4]recorcinarene. *Procceding of the International Seminar on Chemistry*. Universitas Sebelas Maret.
- Ardillah, Yustini. 2016. Faktor kandungan timbal di dalam darah. *Jurnal ilmu kesehatan masyarakat*.
- Atkins, P. W. 1999. *Kimia Fisika Edisi Ke-2*. Penerjemah Indarto Purnomo Wahyu. Erlangga. Jakarta.
- Atkins, P.W. 1999. *Kimia Fisik Jilid 1*. Irma I Kartohadiprojo, penerjemah; Rohhadyan T, Hadiyana K, editor. Jakarta: Erlangga. Terjemah dari: Physical Chemistry.
- Bowser, J.R., *Inorganic Chemistry*, 1993, Brooks/Cole Publishing Company, California.
- Brass, G.M. and W. Strauss. 1981. *Air Pollution Control*. New York: John Willey & Sons.
- Budiana, I.G.M. Ngurah1, Jumina, Chairil Anwar, Mustofa, dan Sahadewa. 2014. Synthesis of Benzoyl C-Phenylcalix[4]Resorcinaryl Octaacetate and Cinnamoyl C-phenylcalix[4]arene for UV Absorbers. *Indo. J. Chem.*, 14.
- Buschman, H., J., Wenz, G., Cleve, E., Schollmeyer, E., 1999. *The Determination of Complex Stabilities with Nearly Insoluble Ligands, Complexation of Alkali Ions by Unsubstituted Calixarenes in Aqueous Solution*. *Acta Chim.*, 47; 55-61.
- Cacciapaglia R., Mandolini L., Salvio R. 2013. *Supramolecular Catalysus by Calixarenes*. Refrence Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.
- Castellan, G.W. 1983. *Physical Chemistry*. Addison Publishing Company: London.

- Charbonniere, L., J., Balsiger, C., Schenk, K, J., Biinzli, J., C., G. 1998. Complexes of p-tert-butylcalix[5]arene with Lanthanides: Synthesis, Structure and Photophysical Properties. *J. Chem. Dalton Trans*, 505-10.
- Darmono. 2011. *Lingkungan Hidup dan Pencemaran*. Jakarta: Erlangga.
- Durairaj, R. B., 2005, *Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications*, Springer, Heidelberg.
- Firdaus, M. 2008. *Green Chemistry Application for the Synthesis of N-4'-methoxyphenylcalix[4]resorcinarene and C-4'-methoxyphenylcalix[4]resorcinarene*. Yogyakarta: Universitas Gajah Mada.
- Gupta V.K., D. Mohan, S. Sharma. 2008. *Removel of Basic Dyes (Rhodamineb and Mety;en Blue) from Aqueous Solutions Using Bagase Fly Ash*. Sep. Sciene Technology. 35. 2097-2113z.
- Gutsche, C, D., Iqbal, M., dan Alam, I. 1987. The Interaction of Calixarene and Amines, *J. Am. Chem. Soc.* 103. 3782-3792.
- Gutsche, C, D. 1989. *Calixarene, Monogaph in Supramolecular Chemistry*. Chambridge: Royal Society of Chemistry.
- Gutsche, C.D., Dhawan, B., Hyun-No, K., Muthukrisnan, R. 1981. The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarene from p-t-Butylphenol. *J. Am. Chem. Soc.* 109. 4314-4320.
- Gutsche, C.D.,1998, *Calixarenes Revisited, Monograph in Supramolecular Chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Hamilton, K. 2003. *Synthesis, Characterization, and Aplication of Water-Soluble Chiral Calix[4]arene Derivatives in Spectroscopy and Capillary Electrokinetic Chromathography*. Disertation, The Departement of Chemistry, Louisiana State University: Louisiana.
- Handayani D.S., Zainal A.A., Kusumaningsih, T., Masykur, A. 2014. Sintesis dan Karakterisasi C-Heksil Kaliks[4]Resorsinarena dari Kondensasi Resorsinol-Heptanal. *Alchemy jurnal penelitian kimia*, vol. 10, no. 1, hal 49-53.
- Handayani, D.S., Jumina, Siswanto D., Mustofa. 2012. Adsorpsi ion logam pb(II), Cd(II), dan Cr(III) oleh poli 5-alil-kaliks[4]arena tetraester. *J. Manusia dan lingkungan*. Vol. 19, no. 3.
- Handayani, D.S., Sholikh R.A., Kusumaningsih, T. 2013. Sintesis dan Karakterisasi C-4-hidroksi-3-metoksifenil Kaliks[4]resorsinarena Sulfonat. *Alchemy jurnal penelitian kimia*, vol. 9, no. 2, hal. 13-21.

- Handayani, M., Sulistyono E. 2009. *Uji Persamaan Langmuir dan Freundlich pada Penyerapan Limbah Chrom (VI) oleh Zeolit*. Pusat Penelitian Metalurgi. LIPI.
- Iwanek, W. And Wzorek, A. 2009. Introduction to The Chirality of Recorcinarenes. *Mini Review in Organic Chemistry*. Vol. 6. 398-411.
- Jain, V.K., Pillai, S.G., Pandya, R.A., Agrawal, Y.K, dan Shrivastav, P.S. 2005. *Selective Extraction, Preconcentration, and Transport Studies of Thorium(IV) Using Octa-Functionalized Calix(resorciarene-Hydroamic Acid*. *Anal. Sci.* 21. 129-135.
- Jumina, Sardjono R.e., Siswanto D., Santosa S. J., and ohto K. 2011. Adsorption Characteristic of Pb (II) and Cr (III) onto C-Methylcalix[4]resorsiarena. *Journal Korean Chem. Soc*, vol 55, no. 3, pp. 454-462.
- Kanamathareddy, S., dan Gutsche, C.D. 1992. Calixarene 19. Aroylation and Arylmethylation of Calix[6]arenes. *J. Org. Chem.* 57. 3160-3166.
- Katz, A., Da Costa, P., Lam, A. C. P. Dan Noteistein J.M., 2002, “*The First Single-Step Immobilization of a Calix[4]resorciarene-Hydroxamic Acid*” *Anal. Sci.*, 21, 129-135.
- Khairiyah, F., (2019). Pengaruh Ion Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , dan Cr^{3+} Terhadap Penyerapan Logam Pb^{2+} Menggunakan C-Sinamal Kaliks [4] Resorsinarena (CSKR) yang Disintesis dari Minyak Kayu Manis (*Cinnamomum Burmanii*). Universitas Negeri Padang.
- Massel, R.I. 1996. *Principle of Adsorption and Reaction in Solid Surface*. John wiley and Sons Ltd, 108: Kanada.
- Mukhlasoh. 2014. *Sintesis Senyawa p-t-butyl-heksa-asamkaliks[6]Arena dan Penggunaanya sebagai Ekstraktan Logam Berat Cr(III)*. Skripsi, Program Studi Kimia UIN Sunan Kalijaga: Yogyakarta.
- Nadazdya, V., Ginucovaa, K., Poturnayovab, Snejdarkovab, Karpisovac, Lanyia, T. Hianik a. 2012. *Cetetection of cytochrome c with calixarenes incorporated into supported lipid membranes via charge transient measurements*. *Procedia Chemistry* 6 (2012) 60-68.
- Palar, H. 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Rineka Cipta : Jakarta.
- Pearson, R. G. 1963. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Soc.* 85: 3533-3539.
- Prabawati, S.Y., Khusnuryani, A., dan Khamidinal. 2017. Sintesis Senyawa Calkon Bebas Pelarut Sebagai Zat Antibakteri. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, vol. 13 (2017), No. 1. 96-102.

- Qi, F., and Shi Wen, F. 2009. *Effect of C-Tetramethyl Calix[4]resorcinarene Acrylate on Curing Behavior and Film Properties of Thiol-acrylate Coating System*. Chem Res Chinese Universitas. Vol. 25, no. 5, pp. 760-766.
- Ratib, N.M. and Zohdi, H.F. 2009. *Atom-Efficient, Solvent Free, Green Synthesis of Chalcone by grinding*, Synthesis Communications. 39, 2789-2794.
- Romukti, D. 2017. *Sintesis C-Heptilkaliks[4]resorsinarena dengan Metode Microwave Assisted Organic Synthesis (MAOS) dan Penggunaannya sebagai Adsorben Ion Logam Pb(II)*. Yogyakarta: Universitas Islam Negeri Sunan Kalijaga.
- Sardjono, R. E., Kadarohman, A, Mardhiyah, A. 2012. *Green synthesis of some calix[4]resorcinarene under microwave irradiation*. Procedia chemistry 4 (2012) 224-231.
- Sardjono, R.E. 2007. *Sintesis dan Penggunaan Tetramer Siklis Seri Kaliksresorsinarena, Alkoksikaliksarena, dan Alkenimaliksarena Untuk Adsorpsi Kation Logam Berat*. Disertasi. Universitas Gajah Mada: Yogyakarta.
- Sastrohamidjojo, H. 2001. *Spektroskopi*. Yogyakarta: Liberty.
- Setiawan, A. 2016. *Sintesis Senyawa C-Heptil Kaliks[4]resorsinaren Oktasetat dan Aplikasinya sebagai Adsorben Ion Logam Berat Cr(III)*. Yogyakarta: Universitas Islam Negeri Sunan Kalijaga.
- Setyawan, T. 2013. *Sintesis Senyawa Tabir Surya Turunan Kaliks[4]Resorsinarena Benzofenon dari Vanilin*. Tesis, Universitas Gadjah Mada: Yogyakarta.
- Sitorus, Marham. 2007. *Kimia Organik Fisik*. Graha Ilmu: Yogyakarta.
- Soerrano, S., peggy, A.O., Dimitri, V., Maria, T.G., Fernando, G. 2009. *A Surface Complexation and Ion Exchange Model of Pb and Cd Competitive Sorption on Natural Soils*. Geochimica Et Cosmochimica Acta. Vol. 73(3): 543-558.
- Stumm, W., and Morgan. 1981. *Aquatic Chemistry*. John Willey and Sons, Inc, New York.
- Tabakci, M., Ersoz., M. Dan Yilmez., M., 2005, “ A Calix[4]arene Containing Polysiloxane Resin for Removal of Heavy Metal and Dichromate Anion”, J. Macromol Sci, 43, 1,57-69.
- Tunstad, L. M., Tucker, J.A., Daicanale, E., Weiser, J., Bryant., J.A., Sherma, J. C., Helgeson, R., Knobler, C dan Cram, D. J. 1989. Host-Guest Complexation 48. Octol Building Block for Cavitands and Carcerands. *J. Org. Chem.* 54.6.1305-1312.

- Tyas, R.S. 1998. *Analisis Kadar Timah Hitam dalam Darah dan Pengaruhnya Terhadap Aktivitas Enzim Delta Aminolevulinic Acid Dehidratase dan Kadar Hemoglobin dalam Darah Karyawan Industri Peleburan Timah Hitam*. Bandung: Universitas Padjajaran.
- Utomo, S.B., Susilowati, E., dan Emy. 2012. *Isolasi dan Sintesis Ampas Tebu*. Prosiding SN-KPK IV. Hal 247-253.
- Utomo, S. B., Jumina, Siswanta, D., dan Mustofa. 2012. Kinetics and Equilibrium Model of Pb(II) and Cd(II) Adsorption Onto Tetrakis-thimethyl-C-4-methoxyphenylcalix[4]resorcinarene. *J. Chem.* Yogyakarta: Universitas Gajah Mada.
- Wade., L., G. 2006. *Organic Chemistry. Edisi keenam*. Pearson Education. Inc.
- Wu, T-T., dan Speas, J.R. 1987. Synthesis and Characterization of a Novel calix[4]arene Tetramethyl Teatraether. *J. Org. Chem.* 52, 2330-2332.
- Zhao, Q. 2001. *Synthesis of New Ligands for Metal Ion Complexation*. Thesis in Chemistry. Texas Tech University.

CURICULUM VITAE



A. Biodata Pribadi

Nama : Siti Nur Ngaeni
 Jenis Kelamin : Perempuan
 TTL : Cilacap, 15 Oktober 1997
 Umur : 22 tahun
 Alamat Asal : Kalisabuk, Kesugihan, Cilacap
 Alamat Tinggal : Sopen, Yogyakarta
 No. Hp : 085743350111
 Email : nur20688@gmail.com

B. Latar Belakang Pendidikan Formal

Jenjang	Nama Sekolah	Tahun
SD	MI Ya Bakii Kalisabuk 03	2002-2009
SMP	MTS Al-Hikmah Purwoasri	2009-2012
SMA	MA Al-Hikmah Purwoasri	2012-2015
S1	UIN Sunan Kalijaga	2015-2019

STATE ISLAMIC UNIVERSITY
SUNAN KALIJAGA
 YOGYAKARTA